(51) Int. Cl. C 11 d

62)日本分類

19 F 2 31 C 0 19日本国特許庁

①特許出願公告

昭48二1.7362 itation I 昭和48年(1973)5月29日

#### 特 許 公 報 44公告

発明の数 1

(全10頁)

函髪に光沢を与えるための液体シャンプー

②特 願 昭45-64925

22出 願 昭45(1970)7月25日

優先権主張 321969年7月28日33アメリ 5 ある。 カ国30845521

個発 明 者 フランク・ウエスリー・オルソン・

ジュニアー

アメリカ合衆国ニュージャージー

リパー・アペニユー14

同 カール・バツチソン・ロバーツ

> アメリカ合衆国ニュージャージー 州フレミントン・エステラ・ドラ

イプ・アールアール6

⑪出 願 人 コルゲート・パーモリブ・カンパ

アメリカ合衆国ニユーヨーク州 10022ニューヨーク市パーク・ アベニュー300

個代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

#### 発明の詳細な説明

本発明は、髪をとかす際の性質及び髪の全ての 色に対する光沢を改良する為の液体シャンプーに 25 際のシャンプーには採用されていない。 関するものである。このシャンプーは、洗髪用の 成分、及び所望の場合には整髪用の成分の外に、 鉱油、植物油、動物油、合成油とそれらの混合油 とから成る群からの非揮発性油、及び髪の螢光直 接染料とを適当な比率で含む、髪をシャンプーす 30 べる様なその他の性質をどのような色の髪にも提 るための使用に適した、水成洗剤組成物である。

髪のシャンプーに用いるための洗剤組成物には 2つの型がある。これらの型の一方は、主として 髪及び頭の皮膚を洗浄する為に調合したシャンプ ーを含んでおり、これをここでは、洗髪型シャン 35 より白く、光沢があるが、本質的な色合いは違わ プーと称する。こられの組成物には、洗髪中に髪 に故意に付着させる成分は含まれないし、あるい

2

は認め得る程髪に付着するような成分は含まれな い。他方の型は、その様な成分を含有するいわゆ る整髪用シャンプーを含む。本発明は、これらの 両方の型のシャンプー組成物に等しく応用可能で

従来の技術には、シャンプーの中に鉱油を使う ことが提案されている。その様な提案の一つは、 約3%までの鉱油の使用であつたが、事実上は、 この提案は洗い落とすのが困難という理由で不適 州ポンプトン・プレインズ・バン・10 当であつた。もう一つの提案は、液体洗剤組成物 中に少なくとも5%の液体油性物質を用いて、二 相系、すなわち水溶液相の上部に明白に区別出来 る、澄んだ、分離した層として油相を形成するこ とであつた。この組成物中の本質的な成分は、充 15 分な比率での乳濁液遮断物であり、振盪すること により乳化した後、速かに、かつはつきりと 2つ の相に分離することを保障する。

> 髪に光沢を与える目的で、シャンプー組成物中 に、クマリン型螢光染料を添加することも、提案 20 された。この提案は、シャンプー組成物中にその 染料を存在させることにより作り出そうとして添 加された光沢が、鉱油あるいは類似の油が存在し ないと、非常に明るい色の髪の場合を除いて、利 用者やその他の人々に認められなかつたため、実

鉱油、植物油、動物油及び合成油から成る群か らの油と、髪の螢光直接染料との両方を適当な比 で含むシャンプー組成物が、髪をとかす際の性質 や、注目すべき非常に望ましい光沢や、下記に述 供できるということが現在発見されている。髪の 螢光直接染料は、事実上無色であり、紫外領域の 可視スペクトルの青色端での輻射を放射し、従つ て、その染料を含有する基剤は、含有しないもの ない。この型の適当な染料の例には、次の化学式 で表わされるピラゾリン誘導体、

$$\begin{array}{c|c}
 & N \\
 & C \\
 & N \\
 & C \\$$

及び次の化学式で表わされるオキサゾール誘導体、

$$R \longrightarrow A C - C_H = CH - R$$

を表わし、Rはそれぞれ、水素、1ないし6個の 炭素を有するアルキル、塩素又はフツ素を表わす。) がある。

好ましいオキサゾール染料は、R各々が水素で あるものであり、ここでは染料Aという名称で表 20 12個の硫酸アルキル(1分子当り炭素原子が わすことにする。

これらの染料は1%以下で有効であり、0.0 1 %位の低い割合でも有効である。そしてシャンプ 一中に、その様な染料を約0.1ないし0.2%以上 れない。

本発明に従つて作られる組成物中に用いられる 油は、どれも不揮発性の油であり、本説明中で説 明される様な作用をなすのに充分な割合で洗剤組 成物中に溶解させることができる。好ましい油は、30 びイソチオン酸の高級脂肪酸エステル)等の水溶 鉱油であり、重炭化水素油よりも軽炭化水素油の 方が好ましいが、より好ましいものは、水に溶か した場合に透明で、完全に飽和しており、100 下における Saybolt 粘度が約50~80 cps. (55~65 cps がより望ましい)であり、25 35 キルスルフオン酸のオレイン酸アミド、タウリン ℃における水に対する比重が 0.8 3 1 ~ 0.9 7 1 で、Cleveland 開放式試験法により得られた引 火点が最低280F、及び燃焼点が最低305F である様な鉱油である。ここで提出した鉱油の全 アーモンド油、ピーナツツ油、ココナツ油、大豆 油、及びラノリンエステルやラノリンアルコール やそれらのエチレンオキサイドアダクトの様な、 鉱油に溶解性のラノリン誘導体、といつた沃素価

が105以下の不乾性又は半乾性植物油及び動物 油、あるいはオリーブ油に置換えることができる。 合成油、すなわち、ミリスチン酸イソプロピル、 パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプ 5 ロビルの様な、約10ないし20個の炭素原子を 有する高級脂肪酸のエステルもまた用いることが できる。

油、及び螢光染料すなわちオプテイカルプライ トナーが組成物中に用いられている洗剤系は、洗 10 髪型と整髪型の組成物を含むあらゆるシャンプー 組成物に適当である。

## 洗髪型シヤンブー

洗髪型シャンプーのために好ましい洗剤系は、 ラウリル硫酸トリエタノールアンモニウムの様な (式中、AとBは異なるものであり、酸素と窒素 15 硫酸脂肪アルコールに基づくものである。有機硫 酸反応型の他の陰イオン性洗剤、すなわち、硫酸 化、及びスルフオン化洗剤(それらの適当な混合 物も含む)を用いることもできる。例えば硫酸ア ルキルエーテルを含む1分子当り炭素原子が8~ 1 2~1 8個のもの、例えば硫酸セチルやEtO 基が1~5個である様な硫酸ラウリルポリエテノ キシが好ましい、);アシル基が約8~22の炭 素原子を含む様なアシル含有脂肪族化合物、及び 含有させても、実際上、効果の増加は一般に得ら 25 特に高級脂肪酸で不完全なエステル化を行つた多 価アルコ ―ルの硫酸エステル、例えば、モノ硫酸 ココナツツ油モノグリセリド、モノ硫酸牛脂ジグ リセリド、オキシ硫酸化高級脂肪酸エステル(例 えば、2・3ジオキシブロパンスルフオン酸の及 性塩の様な少なくとも一分子当り 10個の炭素原 子(望ましくは約12~16の炭素原子)を含む 脂肪族カルポン酸エステル型の洗剤:低分子量ア ミノ酸の高級脂肪酸アミド、例えば、アミノアル のラウリン酸アミド及びその類似物;及び、一般 には乾燥力が強いため好ましくないが、スルフオ ン酸アルキル及びスルフォン酸アルキルーアシル の洗剤等が挙げられる。アルキルスルフオン酸塩 部、又は一部を、亜麻仁油、ひまし油、綿の実油、40 は、オレフ インスルフォン酸塩とパラフインスル フオン酸塩とを含む。アルキル芳香族スルフオン 酸塩は、構造中に環を1つ又は多数有し、芳香族 環は、ベンゼン、トルエン、キシレン、フエノー ル、クレゾール、ナフタレン及びその類似物から

誘導される。芳香族環上のアルキル置換体は、活 性成分が所望の洗剤力を保ちさえすれば、広く変 えることができる。環上に存在するスルフオン酸 基の数は変えることができるが、分子の疎水性部 分と、親水性部分との均衡を可能な限り保つため 5 に、その様な基を1つ存在させるのが普通である。 適当なアルキル芳香族スルフオン酸塩の洗剤の特 別な例として、芳香族環上の高級アルキル置換体 が、デシル、ドデシル、ケリル、ペンタデシル、 長鎖アルキル、分解パラフインワツクスオレフイ ン、低級オレフインの重合物及びそれらの類似物 の様な群から成る、枝分れあるいは直鎖であるよ うな高級アルキル芳香族スルフオン酸塩が挙げら ないし22個、好ましくは約12ないし、18個の 炭素原子を有する様な、高級アルキル単環アリル スルフォン酸塩である。上に詳しく述べた種類の 硫酸塩またはスルフオン酸塩の洗剤を通常含んで 脂肪酸及びココナッツせつけんや牛脂せつけんの ような脂肪酸置換体の水溶性塩、グリシンやサル コシンやその類似物の様な低級脂肪族アミノ酸の 脂肪酸アミドの塩が挙げられる。

カリ金属塩やアルカリ土金属塩の様な、水溶性塩 の形で用いられねばならない。ナトリウムやカリ ウム塩及びその類似物は採用するのに適している が、アンムニウム塩、リチウム塩、アルキロール アミン塩は、それらが一般に水溶液への溶解度が 30 高いので、用いるにはより好ましい。より実際的 には、アンモニウム塩、モノエタールアミン塩、 ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩 やそれらの混合物を用いた方がよい。というのは アルキルや硫酸高級脂肪酸モノグリセリド(及び これらの混合物)を用いてすぐれた結果が得られ たからである。

液体シャンプー組成物中の陰イオン性硫酸塩あ なくても約5%、普通は10ないし35%の間、 好ましくは15ないし25%である。

陰イオン性硫酸塩及びスルフオン酸塩型洗剤を 含むシャンプー組成物は、一般によごれ*や*油性物

質を除去するのに非常に効果的であるので、この 作用を和らげる様な他の成分が存在しないと、髪 は多小始末におえなくなる。シャンプー組成物中 に存在させることのできる緩和成分には、高級脂 肪アルコール(エーテルアルコールを含む)や脂 肪酸アミド、特に脂肪酸アルキロールアミドの様 な非イオン性表面活性剤がある。これらの成分は、 シャンプーをする時に生ずる泡の量と性質との両 方を改良する様に作用する。脂肪アルコールとア ヘキサデシル、長鎖脂肪物質から誘導された混合 10 ミド中の脂肪アシル基は、1分子当り8から20 個の炭素原子のものでよい。用いられるアルコー ルは分子当り12ないし16個の炭素原子を有す るものが好ましく、一方アミドを作るのに用いら れる脂肪酸は、脂肪酸の主要部分が 1 分子当り れる。この組の好ましい例は、アルキル基が約8 15 1 2ないし14個の炭素原子を有するココナツツ 油から誘導されるものが良い。用いられるアルキ ロールアミドについては、各アルキロール基は、 通常約3個の炭素原子から成る。ラウリン酸とミ リスチン酸のモノエタノールアミドを用いるのが いる、存在し得る他の陰イオン性洗剤としては、 20 好ましいが、アシル基中に約10ないし14個の **炭素原子を有する脂肪酸のジエタノールアミド及** びイソプロパノールアミドは申し分ない。例とし ては、カプロン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸及 びココナツツのモノエタノールアミド、ジエタノ これらの種々の陰イオン性洗剤は、アミノアル 25 ールアミド及びイソプロパノールアミドとそれら の混合物である。更にアルキロール基を置換した アルキロールアミドもまた用いることができ、適 当な例は、上記のアミドをエチレンオキサイドの 1又は2モルで縮合したものである。

> 使用の際には、この非イオン性物質を、シヤン プー組成物中に約10%まで、好ましくは、アル コールの約4%まで、及び脂肪酸アルキロールア ミドの約8%まで含ませることができる。

ある場合には、シャンプー組成物を濃密にする これらを用いて、特に活性成分として、硫酸高級 35 ことが望まれ、それはヒドロキシプロピルメチル セルロースの様なセルロースエーテルや、塩化ナ トリウムの様な電解質を添加することにより、速 やかに達成することができる。用いられるセルロ ースエーテルの割合は、0から約2%までの間で るいはスルフォン酸塩洗剤の割合は、一般に、少 40 変えることができる。加える電解質すなわち塩の 量は、0から約2%までの間で変えることができ る。

> 陰イオン性硫酸塩及びスルフォン酸塩洗剤を基 にした洗剤組成物のpHを調整して、組成物の

pHを比較的中性に近く、たとえば pH 5~9、 好ましくは約6.5~8.5にするのが望ましい。こ の目的のために、クエン酸の様な酸性物質及びト リエタノールアミンの様な塩基性物質を、適当な pH にするために加えることができる。クエン酸 5 ができる。 はまた、金属イオン封鎖剤及び緩衝剤としての寄 与を持つので、しばしば pH の調整が必要なくて も加えられる。一般に所望の pH 調整を得るため には最高でも約2%までの、非常に少ない割合い の成分でも充分である。

多くの場合において、シャンプー組成物を、黄 色、緑、琥珀色、青、等々といつた所望の色合に 着色するのが望まれる。この目的のために、適当 な染料を溶液中に加えることができる。例えば、 D&C黄色紙1の1%溶液を、上記の型のシヤン 15 けるために、脱イオン水を用いた方がよい。 プー組成物に約0.050%の量加えると、所望の 黄色を得ることができる。非常に魅力的な緑色は、 約0.2%のFD&C黄色紙5(1%溶液)と0.1 %のFD&C青色&1(1%溶液)とを用いるこ とにより得ることができる。琥珀色は、約 0.075 *20* %の D & Cオレンジ色 & 4 ( 1%溶液)を 0.0 25 %赤色 62 (0.1% 溶液) と共に用いることによ り得られる。魅力的な青色は、 0.2 5%の F D & C青色M1(1%溶液)と 0.0 5 0 % D & C赤色 **%19(0.1%溶液)とを用いることによつて得 25** られる。

染料を組成物中に加えた際には、着色保存剤、 例えば2・2ーシヒドロキシー4・4′ージメトキ シベンゾフエノンと他のベンゾキノン4 置換体と の混合物(以後、保存剤Xと呼ぶ)、及び2・4 30 ージヒドロキシベンゾフエノン ( 以後、保存剤Y と呼ぶ)、及びこれらの混合物といつた紫外線を 吸収する化合物を含ませるのが好ましい。これら の物質は少量で非常に効果的であり、一般に約 0.025%で、この組成物を、貯蔵中や使用の際 3 に光にさらしておいても、変色から充分保護する。 しかしながら、それらは、約 0.0 1 ないし 0.1% という広い範囲で用いられる。保存剤Xは、青色 をのぞく上記の全ての色に適し、青色に対して保 存剤Yが望ましい。

**洗剤組成物中のバクテリアの成長を阻止する物** 質を含ませることもまた望ましい。例えば、ホル ムアルデヒドUSPがあり、これは約 0.1%存在 する時効果がある。他の保存剤も用いることがで

きる。

利用者に、美髪用的魅力を与えるために、適当 な種類と香りの香料を組成物中に含ませた方がよ い。香料は 0 ないし 2 %の範囲内で含ませること

前述の成分を原則的には溶液の形で含む液体基 礎剤は水であるが、この一部を、エチル、プロビ ル及びイソプロピルアルコールの様な、低級脂肪 族1価アルコールにより置換えてもよい。ある調 10 合物においては、プロピレングリコールやグリセ リンの様な低級脂肪族多価アルコールを用いるこ とができる。アルコールは約0ないし10%の範 囲内で含ませてもよい。この組成物を作る際には、 水の硬質による変色とかその他の不利な効果をさ

以下の組成は、洗剤として、硫酸高級脂肪アル コールを利用した、本発明に従つて調合されたツ ヤンプーの好適な調合物を説明するものである。 実施例 I

ro .	%
ラウリル硫酸 トリエタ ノールアンモ ニウム	2 1.0
中性脂肪アルコール(C <sub>12</sub> ーC <sub>16</sub> )	0. 9
25 ココナツツモノエタノールアミド	5. 0
鉱油 -特軽油( extra light )	2.0
染料 A	0. 1
染料(Ext. D&C黄色#1、1% 30 溶液)	0.05
保存削X	0.025
ヒドロキンプロピルメチルセルロー ス	0.95
クエン酸(無水)	0.2 5
: 35 トリエタノ <i>ー</i> ルアミン	0.7
。 塩化ナトリウム	0.8
ュ ホルムアルデヒドUSP	0. 1
R 40 香料	0. 5
か エチルアルコ <i>ー</i> ル(SD40)	7. 0
ル 脱イオン水	q.s
在	100.000
で	

この組成物の pH は約 7.0 であり、粘度は 7.7 下におけるM5 Raymond 流速計の試験によると 45±5秒であつた。

洗剤として、ラウリル硫酸トリエタノールアミ 施例Ⅱに従つて調合される。

#### 実施例 Ⅱ

%	
1 9.0	1
5. 0	
1.0	
0. 1	1
0.05	
0.025	
0. 6	2
0.8	
0.25	
1.45	;
0. 1	
1.0	
3. 0	
q.s	
1 0 0. 0 0 0	
	1 9. 0 5. 0 1. 0 0. 1 0. 0 5 0. 0 2 5 0. 6 0. 8 0. 2 5 1. 4 5 0. 1 1. 0 3. 0 q. s

この組成物は約7.5の pH を有し、粘度は実施 例【の場合とほぼ同じである。

説明した型の組成物中に、鉱油と螢光染料が含 35 と、全結果の信頼度は99%である。 まれるということは、髪をとかす際の性質を改良 するとか、より良い外観を与えるといつたことを 含めた、数多くの望ましい効果を有する。外観の 良さは、いわゆる半頭試験(half - head test) により証明することができる。この試験では、熟 40 -を使用させ、この製品を同一の製品試験で調べ 練した技術者が、一人の婦人の頭の片側の髪を、 鉱油と螢光染料を含む組成物で洗い、もう片側の 髪を、鉱油と螢光染料を含まないことを除いては 全く同じ組成物で洗う。片側の髪をシャンプーし

10

ている間、もう片側の髪が混ざらないように注意 する。シャンプーし終つたら、髪をセットし、乾 燥させ、ローラーを除き、中央で髪を2つに分け、 各々の側に髪をとかしおろす。 10人の婦人の審 ンを基にした、もう一つの満足すべき調合は、実 5 査員が、日光中、間接的日光中、螢光中及び紫外 光中で、各被実験者を観察する。審査員達は、頭 のとちら側が好ましいか、もし優劣がつけられな い場合にはその様に述べるように求められる。例 えば、各々プロンド、赤、渇色、黒の4人の婦人 10 被実験者を使つて行つたある試験の場合には、頭 の片側ずつに2種のシャンプーをそれぞれ茶さじ 12杯用い、髪をぬらしたり、ゆすいだりするの には、水道水を用いた。この試験の結果は、表Ⅰ で与えられ、鉱油と螢光染料を含むシャンプーは、 15 "active "と指摘され、それらを含まない同じ 組成物は"placebo"と指摘された。

		12	1	
20	色	activeと した票	placeboとし た票	<b>優劣つけ</b> がたし
	プロンド	2 4	1 0	6
25	赤	3 3	4	3
	褐 色	2 4	1.1	5
	黒	1 6	1 5	9
	合 計	9 7	4 0	2 3

審査員達により観察された髪の様相の差が事実 30 であるということには高度の信頼性がある。この データを、DixonとMasseyが、Introcluction to Statistical Anslysis , Chapter 17及び Append ix の表 A - 1 0 a で説明した様に、統計 的記号試験(Staistical sign test )にかける

数多くの使用者に、波等自身が好んで用いてい た市販シャンプーと比較するために、波等の通常 のシャンプーを行う操作法により、"Bright Side "として特定された本発明の試験シヤンプ た時には、鉱油とオプテイカルプライトナーとを 含む組成物の方が、それの有する数多くの属性、 すなわち、以下に述べる様な事がらを含めた

"Bright Side"調合物の有するいくつかの属性

IV

%

7

%

12

II

%

11

のために、市販のシャンプーより優れていること

のために、市販のシャンノーよりはなって		実施例	<u></u> —%	70	
が見出された。	採沢の比	酸化ミリスチルジ メチルアミン	1 2.0	1 2.0	6.0
髪に光沢を与える 髪の持つている色を強調する	2:1	5 塩化牛脂アミドブ ロビルジメチルヒ ドロキシエチルア ンモニウム	3. 0	3.0	0. 5
泡だちがよい 髪の色に自然の輝きを残す	3:2	Nーラウリルーミ リスチルベータア 10 ラニン	3. 0	3.0	8. 0
エレー 分池レオプテイカルブライト	ナーとを含	ラウリンーミリス	3.0	4.0	1.6

更に、鉱油とオプテイカルプライトナーとを含 む製品で洗った髪は、湿っている場合および乾燥 している場合のひつかがりの除去、くしのすべり 易さ、及び髪をとかす際に耳ざわりな音を減少さ せるといつた点で非常な改良を与える。

# 整髪型シャンプー

本発明のシャンプーはまた、基剤として、鉱油 とオプテイカルプライトナーを含んだ整髪型シヤ ンプーを利用して作ることができる。洗髪型シャ ンプーを使用している人々は、髪が静電的に荷電 2 して、個々の髪の毛が互に反発し合う状態にある か、あるいは単に髪をとかしただけでその様な荷 電状態が生ずることを知つている。どちらの場合 にも、髪は処理に困難であり、その様な場合には、 湿り気のある髪のとかし易さを改良し、静電荷を 25 滅少させるために、シャンプーした後で市販のク リームリンスが用いられてきた。整髪型シヤンブ ーの目的は、別にクリーム リンスを用いる必要を なくすことであるが、しかし経験によれば、その 様なシヤンプーを用いる洗い、充分にゆすぎ、湿 30 両性表面活性剤及び陽イオン表面活性剤から成る つた状態でとかすと、くしの上に望ましくない泡 が生じてしまう。本発明は、この困難を本質的克 服し、鉱油とオプテイカル染料の存在の効果と結 びつけて、湿気のある髪のとかし易さと光沢とを 改良する。

実施例Ⅲ,Ⅳ及びⅤは、整髪シャンプ −の満足 すべき組成について説明する。

酸化ミリスチルジ メチルアミン	1 2.0	1 2.0	6.0
5 塩化牛脂アミドブ ロビルジメチルヒ ドロキシエチルア ンモニウム	3.0	3.0	0. 5
Nーラウリルーミ リスチルベータア 10 ラニン	3. 0	3.0	8. 0
ラウリンーミリス チンジエタノ <i>ー</i> ル アミド	3.0	4.0	1.6
可溶性タンパク	1. 5	1.5	
15 クエン酸 (無水)		0.2	5 0.2 5
鉱油一特軽油	0. 5		2.0
オリーブ油		1. 5	
字 染料 A	0.1	0.1	0. 1
電 20 可性ソーダ(p る gに調整するた	H (め) q.s	q.	s q.s
荷		انلا بنے ہے	促左割の様

脱イオン水(染色、香料、安定剤、保存剤の様 な添加物を含むもの、及び含まないもの)

実施例Ⅲ ,IV及び∇により、これらの整髪シャ ンプーが、酸化高級アルキルア ミン表面活性剤、 洗剤の組合せを含むことがわかるであろう。これ らのシャンプーの pH は、約5ないし 9.6 の範囲 内で調整されるが、約8.9ないし9.2が望ましい。 望ましい pH の範囲にあるこれらのシヤンプーは、 35 髪に用いられる物質、特に樹脂型へアスプレーと よく適合し、また漂白剤、髪をウエイプしたりあ るいはのばしたりする組成物、日光や海水にさら す、等々によつていたんだ髪に用いるのに、全く 適している。皮膚の普通の pH にほぼ等しい、5 40 ないし7の範囲内の低い pH においては、 pH が 下がると塩から酸型に変化する様ないくつかの化 合物が、シャンブー中に、多かれ少なかれ酸性化 した形で存在するであろう。すなわち、以後Mと して定義されるものは、いわゆる陽イオンと水素

とを含む。

適当な酸化高級アルキルアミンは、次の化学式 を有するものである。

$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ \hline R_3 \end{array} N \longrightarrow 0$$

式中、R,は平均して約12ないし20個の炭 素原子(望ましくは約13ないし16)を含む高 10 級アルキル基であり、R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> は各々、炭素数 1ないし4個を有するアルキル及びヒドロキシア ルキル基を含む群から選択されたラジカルを表わ すか、あるいは、RoとRoは酸素と窒素と共に 例えば次の様なヘテロ環状モルフオリノ基を形成 15 キル基、R2 は炭素原子を 1 ないし 4 個含むアル する。

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 - CH_2 & R_1 \\
CH_2 - CH_2 & N \to 0
\end{array}$$

含まれることのできる代表的な高級アルキル基 は、デシル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ス テアリル、アイコシル又は約10ないし20個の 25 ル、あるいはこれらのアルコールの混合物から誘 炭素原子を有する他の高級アルキル基であり、例 えば牛脂、水素化した牛脂、ココナッツ油等から 誘導される。高級アルキル基中の炭素原子数が平 均約15以上である酸化アミンは、髪をシャンプ ーする際に発生する泡が、ごく小さな大きさの泡 30 ベーターイミノシプロピオン酸ナトリウム、及び から成るクリーム状の様相を有する組成物を与え る。最も望ましくは、R。とR。がメチル基の場 合であるが、他の基、例えばエチル、ヒドロキシ エチルあるいはヒドロキシプロピルを、1つ又は 両方のメチル基と置換えてもよい。

本発明に用いることのできる、水溶性、両性表 面活性剤は、一般に、少なくとも1つの陽イオン 性基、例えば、非第4級窒素、第4級窒素あるい は第4級燐に対して直接あるいは間接的に結合し た、炭素数が約10ないし20個の疎水性アルキ 40 ル基、及び少なくとも 1 つの陰イオン性水溶化性 基、例えば、カルポン酸、スルフォン酸、硫酸、 フオスフオン酸及び、あるいはそれらの塩を分子 の形で含む。アルキル基は直鎖でも枝分れでもよ

く、また、特有の陽イオン原子は、ヘテロ環状環 の部分でもよい。

適当な両性洗剤の例には、アルキルベーターア ミノプロピオン酸塩、R<sub>1</sub> N(H) C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> COOM 5 アルキルベーターイミノジプロピオン酸塩、 R<sub>1</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOM)<sub>2</sub>; 及び次の化学式、

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_2 \\
 & CH_2 \\
 & R_2 OH \\
 & R_2 COOM
\end{array}$$
OH —

(式中、R, は炭素数が約10ないし20のアル キレン基かあるいはヒドロキシアルキレン基、及 びMは水溶性陽イオン、例えば、アルカリ金属、 アンモニウム又はアルキロールアンモニウムであ る。)を有し、商品名"Miranol"のもとに販売 20 されている長鎖イミダゾール誘導体がある。

アミノプロピオン酸塩とイミノジプロピオン酸 塩の高級アルキル基は、例えばココヤシの脂肪ア ルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアル コール、スチルアルコール、ステアリルアルコー 導されることができ、一方イミダゾール誘導体の 高級アルキル基は、ココナツツ油又は牛脂から誘 導される。望ましい洗剤は、N-ラウリルペータ ーアミノプロピオン酸ナトリウム、Nーラウリル 2-ラウリルーシクロイミジウム-1-ヒドロキ シル、1-ヒドロキシーエタン酸、1-エタン酸 とのナトリウム塩である。

その他の適当な両性、イミダゾール洗剤は、次 35 の構造を有する。

ここで、 $R_1$  は炭素原子が7ないし17個の高 級非環状基であり、Mは可溶性陽イオン、例えば

ナトリウム、カリウム、アンモニウム、及びモノ・ ジ、又はトリアルキロールアンモニウムである。 この非環状基は、ココナツツ油脂肪酸(8ないし 18個の炭素原子を含む脂肪酸の混合物)、ラウ リン脂肪酸、及びオレイン脂肪酸から誘導でき、 炭素数 7ないし17のアルキル基が望ましい非環 状基である。その様な洗剤は、高級脂肪酸とヒド ロキシアルキルアルキレンポリアミン、例えば、 ベータ ーヒドロキシエチルエチレンジアミン、と の反応生成物を脱水素し、そこで得られた物質を、10(1) 米国特許第2267965号で説明される通りに 中和し、次にそこでできたイミダゾリンを、フラ ンス特許第1412921号中で示される様に、 アクリル酸と反応させ、続いて中和することによ つて得られる。

他の適当な両性洗剤は、次の一般構造を持つス ルタイン及びベタイン型のものである。

$$R_{2}$$
 $| +$ 
 $R_{1}-N-R_{4}$ 
 $R_{3}$ 
(3)

ここで $R_1$  は炭素原子 8ないし 1 8個を含むア 25ルキル基、R2 及び R3 は炭素原子を 1 ないし 3 個含む低級アルキル基、R4 は炭素原子を約1な いし 4 個含むアルキレン又はヒドロキシアルキレ ン基、及びXは、SO3 ー(スルタイン)とCOO (ベタイン)とから成る群から選択された陰イオ 30 ンである。望ましい化合物は、1-(ミリステル ジメチルアンモニオ ) 酢酸塩と1-( ミリステル ジメチルアンモニオ ) ー 2 ーヒドロキシプロパン - 3 ースルフォン酸塩である。

及びスルタインを除いては、前述の両性洗剤は、 普通ナトリウム、カリウム、アルキロ ―ルアンモ ニウム、又は他の塩の形で与えられる。 pH 8.8 ないし 9.6 の水に速やかに溶解し泡立ちやすいこ れらの両性洗剤を用いることが望ましく、最も望 40 エチル、1 --ステアリルアミドーエチルイミダゾ ましい両性洗剤は、高級アルキルベーターアミノ プロピオン酸塩と高級アルキルベータイミノジブ ロピオン酸塩である。

用いられる陽イオン洗剤は、分子中に少なくと

も1つの長鎖疎水性基、例えば、炭素数10ない し24個のアルキル基、を有する第4級アンモニ ウム化合物である。高級アルキル基は、直接第4 級窒素に結合させても、あるいはイミダゾール基 5 やアミドプロピル基を通じて間接的に窒素に結合 させてもまい。適当な第4級アンモニウム塩は、 以下の化学式を有する高級アルキル第4級アンモ ニウム塩から選択される。

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_2 \\
 & CH_2 + X \\
 & R_1 - C - N
\end{array}$$
 $\begin{array}{c|c}
 & CH_2 & CH_2 & NHCOR_1 \\
 & CH_2 & CH_2 & NHCOR_1
\end{array}$ 

(2) 
$$R_1 CONHCH_2 CH_2 CH_2 N + R_2 R_2$$
  $R_2$ 

$$\begin{array}{ccc}
R_{2} \\
 & | \\
R_{1} - N^{+} R_{3} & X^{-} \\
 & | \\
R_{2}
\end{array}$$

及び

$$R_1 - N^{+} \underbrace{ \begin{array}{c} R_2 \\ R_1 \\ R_2 \end{array}} X^{-}$$

式中、R1 は平均炭素数10ないし24を含む 高級アルキル又はアルケニル基、R2 は炭素原子 が 1 ないし 3 個のアルキル又はヒドロキシアルキ ル基、R<sub>3</sub> は炭素原子 1 ないし 3 個のアルキルか 上で述べた様な、分子内で中和されたベタイン 35 ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、及び Xは、塩酸、メト硫酸、臭素酸、リン酸、ジアル キルリン酸及び酢酸とから成る群から選択された 陰イオンである。望ましい陽イオン性化合物は、 2ーステアリル、1ーメチル又は1ーヒドロキシ リニウムメト硫酸塩、及びタロウイル、アミドブ ロピル、ジメチル、ヒドロキシエチルアンモニウ ムクロライド(タロウイルは牛脂から得られる  $C_{14}$ ないし $C_{18}$ の脂肪酸混合物を表わす)である。

この第4級アンモニウム化合物は、pH 9、室 温において、水溶液又は分散液で安定なものとし て優れており、更によいことには、pH 9、 120Fで少なくとも1カ月間は安定である。望 ましい第4級アンモニウム化合物は、前述の条件 5 はその様なグリコールの低級アルキルエーテル、 で不安定なエステル結合を持たないものである。 (望ましくは、その他の洗剤成分、及び完全な組 成物もこれと同じ安定性要求に合致させるべきで ある。) 水溶性第4級アンモニウム化合物は、塩 最も普通に与えられる。

最も良い結果は、成分の比率が以下の範囲にあ る時に得られてきている、( 範囲はシャンプー組 成物の重量%であらわす);約0.1~10%の水 くは約1~6%;約2~20%の水溶性両性洗剤 表面活性剤、望ましくは約3~12%(両性物質 の酸型として計算したもの);約1~18%の水 溶性酸化アミン洗剤表面活性剤、望ましくは約4 量は、約12~30%、望ましくは約15~25 %の範囲内である。もちろん、続いて水で希釈す るので、より高濃度の形で組成物が与えられる方 がよい。

先きに述べたレベルに調整される。水酸化ナトリ ウムや水酸化カリウムのような無機塩基がこの目 的のために用いることができるのと同様、水溶性 アミン、例えば、アルカノールアミン、望ましく ミン、も用いることができる。

この組成物の pH は、水でかなり希釈する場合 事実上―定に保たれることが特徴である;1つの 代表的な例では、電気的に測定した pH は、20 %の濃度で9.05、10%で9.01、5%で 9.00、2%で8.98、そして1%濃度で8.97 であつた。

広範囲の粘性を有する組成物は、前述の成分の 組合わせから作り出すことができる。しばしば粘 度調整成分を加えることが望ましい。粘度増加物 40 ンプーに対して述べた様な、着色染料、顔料及び として、長鎖脂肪酸アミド、例えばラウリンーミ リスチンモノエタノールアミドやジエタノールア ミドの様な炭素原子約10ないし16個の脂肪酸 のモノエタノールアミド、ジエタノールアミド又

はジメチルアミドを用いることができる。組成物 の曇り点を低下させるのにも役立つ粘度減少成分 として、多価アルコール、例えばプロピレングリ コール又はエトキシポリプロピレングリコール又 の様な水溶性溶媒を用いることができる。その様 な成分の比率は、一般に全組成物の5%以下、例 えば約1/2~4%である。

水溶性タンパク質をこの組成物中に含ませるこ 酸又はメト硫酸(-OSO2 OCH3)イオンとして 10 ともできる。上に述べた組成物中に含まれるこの 成分は、本質的には、先きに論じた望ましい種々 の効果の保持あるいは改良する一方、髪に対して、 カール保持力の改良を与える。化学的には、この 成分は、人及び動物の毛、角、皮、蹄、ゼラチン、 溶性第4級アンモニウム洗剤表面活性剤、望まし 15 コラーゲン及びその類似物の様なタンパク質物質 の加水分解により得られる、低分子量ポリペプチ ドである。加水分解においては、硫酸の様な酸や 水酸化ナトリウムの様なアルカリと共に長時間加 熱したり、あるいはペプチダーゼの様な酸素で処 ~15%。一般に、この混合物中の活性剤の合計 20 理することにより、これらのタンパク質は徐々に それらの成分のポリペプチドやアミノ酸に分解さ れる。加水分解の際には、まず高分子量ポリペプ チドが形成し、加水分解を進めた際に、これらは 段階的により単純なポリペプチド、トリペプチド、 この組成物の pH は、アルカリ金属を用いて、 25 ジペプチド、そして最終的にはアミノ酸へと変換 する。タンパク質から誘導されたポリペプチドは、 複雑な混合物であることは明らかであり、実際、 加水分解物の平均分子量は、アミノ酸数約120 から約20000までいろいろあろう。 すべての はトリエタノールアミンの様な事実上非揮発性ア 30 満足すべき加水分解されたポリペプチドは、水溶 性であることを特徴とする。可溶性タンパク質を 含む組成物中には、平均分子量が15000以下、 望ましくは約500ないし10000の範囲の、 完全に水溶性であり、ゲル化せず、変性しない様 35 な低分子量の加水分解したコラーゲンを用いるこ とが望ましい。用いられるタンパク質の量は、約 1/2~3%、最も望ましくは約1ないし2%の 範囲内で用いるのが望ましい。

> 整髪型シャンプーの美髪的性質は、洗髪型シャ その他の保存剤、香料、及びその類似物を加える ことにより、希望に応じて変えることができる。 整髪型シヤンプー中に、鉱油とオプテイカルプ ライトナーとを結びつけて存在させることによる

有利な効果は、それらを含んだ洗髪型シャンプー に対して先きに与えられた定性的なデータと比較 できる。

両者の型のシャンプーにおいて、組成物中の、 鉱質、植物、動物、合成のいずれかの非揮発性油 5 なわち適当に選択された成分を適当な割合で含ん の比率は、所望の効果を生ずるのに充分な量でな ければならない。通常少なくとも約 0.5%である が、放置して相の分離を生ずるほどではない。言 いかえれば、この油は、溶解させるか、あるいは 別の方法によつて、目には一つの相として見える 10 (3)光沢と髪をとかす際の性質の改良を達成するた ようになるまで、水溶液相に加えなければならな い。その上限は、この油及び他の成分の性質や、 水溶液系の比率によつて変えることができる。一 般には上限は5%以下、しばしば3%以下であり、 効果の最大は約2%である。

この説明及び請求範囲中のパーセントは、完全 な組成物の重量に対して与えられる。

本発明は、ある代表的な例と結びつけて例示、 説明されてきたが、それらは説明として与えられ たものであり、それに制限されるものでない。

本発明は、洗剤や、他の成分自体のいずれをも 主張するものではなく、その様な成分は当該技術 の知識に従って選択され、処方されることが出来 るものである。むしろ、本質的に(1)髪の洗浄、す だシャンプーを行なう際に、髪や頭の皮膚から、 表面クリース、汚れ、ふけを、逆の影響を与えず に、取除くのによく合う洗髪組成物水溶液と、(2) 非揮発性油(鉱質、植物、合成及び又は動物)と めの、適当な割合の螢光染料、とから成る組合わ せを主張するものである。

20

### 67特許請求の範囲

- 1(1) シャンプーを行う間に、髪や頭の皮膚を洗 浄するための使用に適した水成洗剤組成物、 15
  - (2) 鉱質、植物、動物、及び合成油から成る組か ら選択される非揮発性油、
- (3) 髪の螢光直接染料、 とから成る髪をとかす際の性質と光沢とを改良す 20 るための液体シャンプー。